

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-179871

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

B32B 7/10

B32B 27/08

C08K 5/00

C08L 63/08

C08L101/00

(21)Application number : 2000-310049

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.10.2000

(72)Inventor : ONISHI MASAYA

(30)Priority

Priority number : 11290340 Priority date : 12.10.1999 Priority country : JP

(54) COMPOSITE-LAYERED MOLDED OBJECT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite-layered molded object excellent in heat fusibility and useful for various molded articles made of a thermoplastic resin.

SOLUTION: A composite-layered molded object is obtained by thermally fusing a layer of a thermoplastic resin composition (A) consisting of a thermoplastic resin (a1) and a compound (a2) having a functional group and a layer of a thermoplastic resin composition (B) consisting of a thermoplastic resin (b1) other than the thermoplastic resin (a1) and a compound (b2) having a functional group reacting with the functional group of the compound (a2) or by thermally fusing a layer comprising a block copolymer (D) having an epoxy group and a layer of a thermoplastic resin composition (E) consisting of a thermoplastic resin other than the block copolymer (D) and a polyfunctional compound having a functional group reacting with the epoxy group.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-179871

(P2001-179871A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 3 2 B 7/10		B 3 2 B 7/10	
27/08		27/08	
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 63/08		C 0 8 L 63/08	
101/00		101/00	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)			
(21)出願番号	特願2000-310049(P2000-310049)	(71)出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22)出願日	平成12年10月11日(2000.10.11)	(72)発明者	大西 雅也 兵庫県姫路市余部区上余部397-1
(31)優先権主張番号	特願平11-290340	(74)代理人	100090491 弁理士 三浦 良和
(32)優先日	平成11年10月12日(1999.10.12)		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 複層成形体

(57)【要約】

【課題】 熱融着性に優れ、熱可塑性樹脂の種々の成形品に有用な複層成形体を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂(a₁)および官能基を有する化合物(a₂)よりなる熱可塑性樹脂組成物(A)の層と熱可塑性樹脂(a₁)以外の熱可塑性樹脂(b₁)および化合物(a₂)の官能基と反応する官能基を有する化合物(b₂)よりなる熱可塑性樹脂組成物(B)の層とを熱融着させてなる複層成形体、または、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)からなる層と、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)以外の熱可塑性樹脂及びエポキシ基と反応する官能基を有する多官能性化合物よりなる熱可塑性樹脂組成物(E)の層とを熱融着させてなる複層成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（a₁）および官能基を有する化合物（a₂）よりなる熱可塑性樹脂組成物（A）の層と熱可塑性樹脂（a₁）以外の熱可塑性樹脂（b₁）および化合物（a₂）の官能基と反応する官能基を有する化合物（b₂）よりなる熱可塑性樹脂組成物（B）の層とを熱融着させてなる複層成形体。

【請求項2】 官能基を有する化合物（a₂）がエポキシ基を有する化合物であること特徴とする請求項1に記載の複層成形体。

【請求項3】 エポキシ基を有する化合物がビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその部分水添物をエポキシ化して得られるエポキシ化ブロック共重合体であることを特徴とする請求項2に記載の複層成形体。

【請求項4】 化合物（b₂）の官能基がアミノ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の中から選ばれた1種以上の同一又は異なる官能基であることを特徴とする請求項1～3

【請求項5】 熱可塑性樹脂組成物（A）又は、熱可塑性樹脂組成物（B）のいずれかの組成物100質量部に対し、エポキシ基の硬化反応促進剤（C）を0.001～5質量部配合したことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項6】 エポキシ基の硬化反応促進剤（C）が、第三アミン、第四アミン塩、イミダゾール類、メルカプト類、フォスフォニウム塩、フォスフィン化合物及び有機金属錯体の中から選ばれた少なくとも1種の化合物であること特徴とする請求項5記載の複層成形体。

【請求項7】 熱可塑性樹脂組成物（A）が、熱可塑性樹脂（a₁）5～95質量%と化合物（a₂）95～5質量%よりなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項8】 熱可塑性樹脂組成物（B）が、熱可塑性樹脂（b₁）100質量部に化合物（b₂）を0.01～50質量部配合してなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項9】 熱可塑性樹脂（a₁）または熱可塑性樹脂（b₁）がスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩ビ系エラストマーの中から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項10】 熱可塑性樹脂（a₁）または熱可塑性樹脂（b₁）がABS樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピ

レン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂の中から選ばれた少なくとも1種の硬質樹脂であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項11】 エポキシ基を有するブロック共重合体（D）からなる層と、エポキシ基を有するブロック共重合体（D）以外の熱可塑性樹脂及びエポキシ基と反応する官能基を有する多官能性化合物よりなる熱可塑性樹脂組成物（E）の層とを熱融着させてなる複層成形体。

【請求項12】 エポキシ基を有するブロック共重合体（D）が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその部分水添物をエポキシ化して得られるエポキシ化ブロック共重合体であることを特徴とする請求項11に記載の複層成形体。

【請求項13】 熱可塑性樹脂組成物（E）が、エポキシ基を有するブロック共重合体（D）以外の熱可塑性樹脂100質量部にエポキシ基と反応する官能基を有する多官能性化合物を0.01～50質量部配合してなることを特徴とする請求項11または12記載の複層成形体。

【請求項14】 エポキシ基を有するブロック共重合体（D）又は、熱可塑性樹脂組成物（E）のいずれかの樹脂又は樹脂組成物100質量部に対し、エポキシ基の硬化反応促進剤（C）を0.001～5質量部配合したことを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の複層成形体。

【請求項15】 エポキシ基の硬化反応促進剤（C）が、第三アミン、第四アミン塩、イミダゾール類、メルカプト類、フォスフォニウム塩、フォスフィン化合物及び有機金属錯体の中から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項14記載の複層成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱融着性に優れ、熱可塑性樹脂の種々の成形品に有用な複層成形体に関する。

【0002】

【従来技術】従来、電気製品、建築のボード製品、自動車の内装および外装製品、日用品等のプラスチック製品において、このプラスチックの持つ、強靱性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐擦傷性、耐候性、柔軟性、弾性特性、制振性、防振性、低温靱性、耐寒性、寸法安定性、耐薬品性、耐油性、ガスバリアー性、耐水性、抗菌性、難燃性、導電性、制電性、帯電防止性、電磁波シールド性、塗装性、めっき性等のおおのの特徴を複合化によって、両者の利点を有効に発現させる検討がなされてる。このような各種のプラスチックは異質の素材であるた

め、複層体には、接着剤を用いる方法や、両者の接合部分を嵌合させるか、凸凹状にしアンカー効果により接合する方法、あるいは、特開平5-169602号公報のように接合樹脂を含む中間介在層（接着層）にて、接着方法が開示されている。

【0003】しかしながら、接着剤による接着方法は、接着剤が多く有機溶剤を使用したものが多く、有機溶剤は可燃性、刺激性が強く、接着剤の原料には毒性の強いものもあり、労働衛生上、好ましくない。又接着後の接着剤の養生を必要とし、接着が安定するのに時間がかかる。ポリエチレン、ポリプロピレンのように無極性又は低極性樹脂を接着する時は、極性物質を主成分とする接着剤では接着しづらく、接着する樹脂の表面を化成処理、あるいはコロナ処理等により樹脂表面を改質する工程が必要である。更に、接着剤の、塗布条件、施工条件により接着性にばらつきが発生しやすく、不良品が発生しやすい。凸凹状にしアンカー効果により接合する方法や両樹脂の嵌合による方法は、各々の樹脂を形成するための金型が複雑、高価になりシール特性に問題があり、かつ嵌合させる作業が複雑である。接合樹脂を含む中間介在層（接着層）による接着方法は、中間介在層（接着層）が必要である。

【0004】上記の接着剤による方法、嵌合方法、凸凹状にしアンカー効果による接合方法、接合樹脂を含む中間介在層による方法を用いず、接着する方法が開発され、たとえば、硬質樹脂等と熱可塑性エラストマーとを複層成形することが行われている。この複層成形により、表皮材にエラストマーの手ざわり感、滑りにくさといったエラストマーの機能が生かせる他、エラストマーをシール材、パッキン材として一体に成形でき、防水性に優れた成形体を得られる。また、一体で成形すると、硬質樹脂と熱可塑性エラストマーを接着するためのコストが削減できる。そこで、最近、硬質樹脂と熱可塑性エラストマーとの融着性を高める試みによる多くの成形体や熱融着性組成物が提案されている。

【0005】特公平4-2412号公報において、

（ア）少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体エラストマーと、（イ）ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂から選ばれた樹脂からなる複層射出成形品が提案されている。しかし、ここで用いられている水添ブロック共重合体エラストマーには、接着性を高める官能基がなく、熱融着性に限度がある。特開平1-139240号、特開平1-139241号、特開平3-100045号、特開平6-65467号及び特開平6-107898号公報において、官能基を有しないスチレン系などの熱可塑性エラストマーと他の熱可塑性エラストマーを組み合わせた熱可塑性弾性体組成物とポ

リカーボネート、ナイロン11ナイロン12、ABS樹脂、PMMA樹脂から選択された硬質樹脂との複合成品の製造法が提案されている。しかし、使用しているスチレン系熱可塑性エラストマーには接着性を高める官能基がなく、熱融着性が十分でない。特開平8-59954号公報において、（ア）少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体にカルボン酸基もしくは、その誘導体基を含有する分子単位を結合した変性水添エラストマーと、（イ）ポリスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレン系重合体と、（ウ）エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体からなる熱可塑性エラストマーを、（イ）を主体とする樹脂に複層させる組成物が提案されている。しかしここで用いられている変性水添ブロック共重合体は、カルボン酸基もしくはその誘導体基で変性されており、官能基により熱融着性は改善されているが、いわゆる変性PPO樹脂との融着に限られている。このためより広い範囲の樹脂に融着できる熱融着性樹脂が要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、広範囲の熱可塑性樹脂に応用でき、かつ強く熱融着した複層成形体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる観点より反応性官能基を有する化合物を配合して複層成形することにより接着性に優れた複層成形体を得られることを見出した。すなわち本発明の第1は、熱可塑性樹脂（a₁）および官能基を有する化合物（a₂）よりなる熱可塑性樹脂組成物（A）の層と熱可塑性樹脂（a₁）以外の熱可塑性樹脂（b₁）および化合物（a₂）の官能基と反応する官能基を有する化合物（b₂）よりなる熱可塑性樹脂組成物（B）の層とを熱融着させてなる複層成形体である。また、本発明の第2は、官能基を有する化合物（a₂）がエポキシ基を有する化合物であること特徴とする本発明の第1の複層成形体である。また本発明の第3は、エポキシ基を有する化合物がビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその部分水添物をエポキシ化して得られるエポキシ化ブロック共重合体であることを特徴とする本発明の第2の複層成形体である。また本発明の第4は、化合物（b₂）の官能基がアミノ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の中から選ばれた1種以上の同一又は異なる官能基であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかの複層成形体である。また本発明の第5は、熱可塑性樹脂組成物（A）又は、熱可塑性樹脂組成物（B）のいず

れかの組成物100質量部に対し、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)を0.001~5質量部配合したことを特徴とする本発明の2~4のいずれかの複層成形体である。また本発明の第6は、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)が、第三アミン、第四アミン塩、イミダゾール類、メルカプト類、フォスフォニウム塩、フォスフィン化合物及び有機金属錯体の中から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする本発明の第5の複層成形体である。また本発明の第7は、熱可塑性樹脂組成物(A)が、熱可塑性樹脂(a₁)5~95質量%と化合物(a₂)95~5質量%よりなることを特徴とする本発明の1~6のいずれかの複層成形体である。また本発明の第8は、熱可塑性樹脂組成物(B)が、熱可塑性樹脂(b₁)100質量部に化合物(b₂)を0.01~50質量部配合してなることを特徴とする本発明の第1~7のいずれかの複層成形体である。また本発明の第9は、熱可塑性樹脂(a₁)または熱可塑性樹脂(b₁)がスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩ビ系エラストマーの中から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性エラストマーであることを特徴とする本発明の1~8のいずれかの複層成形体である。また本発明の第10は、熱可塑性樹脂(a₁)または熱可塑性樹脂(b₁)がABS樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂の中から選ばれた少なくとも1種の硬質樹脂であることを特徴とする本発明1~9のいずれかの複層成形体である。また本発明の第11は、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)からなる層と、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)以外の熱可塑性樹脂及びエポキシ基と反応する官能基を有する多官能性化合物よりなる熱可塑性樹脂組成物(E)の層とを熱融着させてなる複層成形体である。また本発明の第12は、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)が、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその部分水添物をエポキシ化して得られるエポキシ化ブロック共重合体であることを特徴とする本発明の第11の複層成形体である。また本発明の第13は、熱可塑性樹脂組成物(E)が、エポキシ基を有するブロック共重合体

(D)以外の熱可塑性樹脂、好ましくはABS樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂の中から選

ばれた少なくとも1種の硬質樹脂100質量部にエポキシ基と反応する官能基を有する多官能性化合物を0.01~50質量部配合してなることを特徴とする本発明の第11または12の複層成形体である。また本発明の第14は、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)又は、熱可塑性樹脂組成物(E)のいずれかの樹脂又は樹脂組成物100質量部に対し、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)を0.001~5質量部配合したことを特徴とする本発明の第11~13のいずれかの複層成形体である。また本発明の第15は、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)が、第三アミン、第四アミン塩、イミダゾール類、メルカプト類、フォスフォニウム塩、フォスフィン化合物及び有機金属錯体の中から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする本発明の第14の複層成形体である。

【0008】

【発明を実施するための形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に係る官能基を有する化合物(a₂)および化合物(b₂)の官能基の組み合わせとしては、水酸基に対して酸無水物、イソシアネート基、エポキシ基、メラミン基、環状ラクトン基、環状カーボネート基、オキサゾリン基、ビニルエーテル基等が例示され、エポキシ基に対してはアミノ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びメルカプト基が挙げられる。化合物(a₂)および化合物(b₂)いずれが水酸基やエポキシ基を有するものであってもよい。好ましくは化合物(a₂)がエポキシ基を有する化合物である。広汎かつ緻密に探索検討した結果、とりわけエポキシ基を有する化合物(a₂)を配合した熱可塑性樹脂(a₁)と、エポキシ基と反応性を有する反応性官能基を有する化合物(b₂)を配合した熱可塑性樹脂(b₁)との熱融着性に優れた複層成形体を提供するものである。エポキシ基を有する化合物としては、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルメタクリレート共重合もしくはグラフト重合したポリオレフィンあるいはグラフト重合したポリオレフィンもしくはポリスチレン共重合体、グリシジリアミン型化合物、環状脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、エポキシ基を有するブロック共重合体、例えばビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその部分水添物をエポキシ化して得られるエポキシ化ブロック共重合体が挙げられ、(a₁)がスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩ビ系エラストマーから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性エラストマーからなり、成分(a₁)の配合割合が5~95質量%の範囲にあり、成分(a₂)の配合割合が5~95質量%

で(a)と(b)との合計が100質量%である熱可塑性樹脂組成物(A)が好ましい。

【0009】(a₂)の例としてまたは後記のブロック共重合体(D)としてのエポキシ基を有するブロック共重合体は、ブロック共重合体をエポキシ化して製造することができる。ブロック共重合体を構成する一方の重合体ブロック成分であるビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第三級ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン等の内から少なくとも1種が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、エポキシ基を有するブロック共重合体を構成する他の重合体ブロックの成分である共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等の中から少なくとも1種が選ばれる。中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。ここでいうブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を言い、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合質量比は5/95~70/30であり、特に10/90~60/40の範囲が好ましい。本発明に供するブロック共重合体の数平均分子量は、5,000~600,000、好ましくは10,000~500,000の範囲であり、分子量分布[重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)]は10以下である。またブロック重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。例えば、A-B-A、B-A-B-A、(A-B)_n、Si-A-B-A-B-A等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック重合体である。さらにブロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和結合は、部分的に水素添加したものでもよい。

【0010】本発明に供するブロック共重合体の製造方法としては、上記した構造を有するものであればどのような製造方法もとることができる。例えば、特公昭40-23798号、特公昭47-3252号、特公昭48-2423号、特開昭51-33184号、特公昭46-32415号、特開昭59-166518号、特公昭49-36957号、特公昭43-17979号、特公昭56-28925号公報に記載された方法により、リチウム触媒などを用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成することができる。さらに特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する

部分的に水添したブロック共重合体を合成することができる。本発明では上記したブロック共重合体又は部分水添ブロック共重合体(両者をブロック共重合体と称す)をエポキシ化することにより、本発明で使用されるエポキシ基を有するブロック共重合体(D)であるエポキシ化ブロック共重合体が得られる。

【0011】本発明におけるエポキシ化ブロック共重合体(エポキシ変性ブロック共重合体と云うこともある)は、上記のブロック共重合体を不活性溶媒中でハイドロパーオキサイド類、過酸類などのエポキシ化剤と反応させることにより得ることができる。過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸が例示され、これらのいずれか又はこれらの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得ることができる。また、エポキシ化剤の最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々のブロック共重合体などのごとき可変要因によって決めることができる。なお、得られたエポキシ化ブロック共重合体の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈澱させる方法、重合体を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。エポキシ化の程度は、0.1規定の臭化水素酸で滴定し、次式で求める。エポキシ当量= $(10,000 \times W) / (V \times f)$ ここに、Wは、エポキシ化ブロック共重合体の質量(g)を、Vは、臭化水素酸の滴定量(ml)を、fは、臭化水素酸のファクターを表す。従って、この値が小さいほどエポキシ化の程度が高い。本発明におけるエポキシ化ブロック共重合体のエポキシ当量は、140~10,000であり、特に好ましくは、200~6,000である。エポキシ化の程度が高すぎると、得られるエポキシ化ブロック共重合体の加工中にゲル化物が生成し外観が問題となり、好ましくない。一方、エポキシ化の程度が低くすぎると、同組成物のエポキシ基による熱融着性を期待できない。

【0012】熱可塑性樹脂組成物(A)の構成成分(a₁)または熱可塑性樹脂(b₂)に用いられる熱可塑性エラストマーについて以下に説明する。スチレン系エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン系ブロックポリマー(SBSと略記)、スチレン-イソプレン系ブロックポリマー(SISと略記)、水添SBS系ブロックポリマー(SEBSと略記)、水添SIS系ブロックポリマー(SEPSと略記)、スチレン-オレフィン系ブロックポリマー(SEBCと略記)として知られたものを使用することができる。ポリウレタン系エラストマーは、分子量500~5,000の末端に活性水素をもつ高分子ジオール(ポリアルキレングレコールのようなポリエーテル系やポリカプロラク톤のようなポリエステル系がある)と、分子量500以下の低分子グリコール(エチレングリコールなど)、ジイソシアネート(フェ

ニレンジイソシアネートなど)を反応して得られる公知のポリウレタン系エラストマーが例示できる。ポリエステル系エラストマーとしては、結晶性芳香族ポリエステル(ポリブチレンテレフタレートなど)をハードセグメントとし、脂肪族ポリエーテル(ポリテトラメチレングリコールなど)又は脂肪族ポリエステル(ポリカプロラク톤など)をソフトセグメントとしたブロック共重合体である。ポリアミド系エラストマーとしては、結晶性の脂肪族ポリアミド(ナイロン6、11、12など)をハードセグメントとし、非晶性でガラス転移温度が低いポリオキシアルキレンエーテル(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど)又は脂肪族ポリエステル(ポリカプロラク톤など)をソフトセグメントとしたブロック共重合体である。ポリエーテルエステルブロックアミドとポリエーテルブロックアミドの2種類がある。ポリオレフィン系エラストマーは、ハードセグメントとしてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンを、ソフトセグメントとしてエチレン・プロピレングムをブレンドしたものである。製造法は単純にブレンドする方法、動的架橋法によりソフトセグメントを架橋する方法、重合反応器中で製造する方法が知られている。また、ポリオレフィン系共重合体も含まれる。例えば、塩素含量が20~40質量%の塩素化ポリエチレン、エチルアクリレート含量が10~40質量%のエチレン・エチルアクリレート、メチルメタクリレート含量が10~40質量%のエチレン・メチルメタクリレート、一酸化炭素含量が5~20質量%、アクリル酸n-ブチル含量が20~50質量%のエチレン・一酸化炭素含有・アクリル酸n-ブチル共重合体、アイオノマーとして知られているエチレン系イオン架橋樹脂又は酢酸ビニル含量が10~40質量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体などの公知のポリオレフィン系共重合体である。また、塩ビ系エラストマーとしては、重合度が2,000以上で分子鎖の絡み合いを大きくした高重合度のもの、又は多官能性モノマーにより架橋構造もしくは分岐構造を有した公知のエラストマーである。可塑剤により軟質化した塩ビや、ニトリル・ブタジエンゴムをソフトセグメントにしたものも含まれる。

【0013】熱可塑性樹脂(a₁)として使用可能であるが、特に熱可塑性樹脂(b₁)として用いるのが好ましいものは、汎用の硬質樹脂である。これにはアロイ又はブレンド物も有用である。また、公知エンジニアリングプラスチックであるポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイドなども使用できる。さらに、後述のインサート射出成形による複層成形体に限定すると、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化

性樹脂も使用可能である。しかしながら、特に、ABS樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド系樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性の樹脂が好ましい。

【0014】前記ABS樹脂としては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等の各種ゴムで変性されたスチレン-アクリロリル共重合体が良く知られている。ABS樹脂は通常、乳化重合法もしくは連続塊状重合法で製造されるが、スチレン-アクリロニトリル共重合体でゴム濃度を調整したABS樹脂もABS樹脂として、よく知られており、本発明に使用できる。ポリスチレン樹脂としては、スチレンを主成分とする重合体であり、スチレンの単独重合体、他の芳香族ビニル化合物やオレフィンとの共重合体を含む。他の芳香族ビニル化合物としては、 α -メチルスチレン、ハロスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

ポリスチレンの製造方法には、特に制約はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。耐衝撃性ポリスチレンとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等の各種ゴムで変性された耐高衝撃性ポリスチレンが挙げられる。ポリカーボネート樹脂とは、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン(通称ビスフェノールA)を始めとする4, 4'-ジヒドロキシアリルアルカン系ポリカーボネートであるが、中でも特に4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパンのポリカーボネートで、数平均分子量15,000~80,000のものが好ましい。これらのポリカーボネート樹脂は、任意の方法により製造される。例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパンを原料とするポリカーボネートの製造には、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパンを苛性アルカリ水溶液及び溶剤存在下にホスゲン吹き込む方法、又は4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン炭酸ジエステルとの触媒存在下でのエステル交換法を例示することが出来る。ポリメチルメタクリレートとしては、メタクリル酸メチル重合体、メタクリル酸メチルと少量のアクリル酸メチルやアクリル酸ブチルとの共重合体、20~80質量%のメタクリル酸メチルと20~80質量%のスチレンとの共重合体が例示される。ポリエチレンとは、エチレンの単独重合体のほか、エチレンを主構成モノマーとする他の α -オレフィンとの共重合体をも含む。これらは一般に低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直状低密度ポリエチレン等を含む。ポリプロピレンとは、結晶性のポリプロピレンであり、プロピレンの単独重合体の他に α -オレフィンとを共重

体、たとえば、プロピレン-エチレン共重体、プロピレン-1-ブテン共重体、プロピレン-1-ヘキセン共重体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重体等のブロック又はランダム共重体を含む。かつ、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重体ゴム、エチレン-ブタジエン共重体ゴムを含んでもよい。飽和ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸成分の少なくとも40モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分、及びジオール成分からなる。上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、又はシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独ないしは混合物が挙げられる。また、上記ジオール成分としてはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、脂環式グリコールの単独又は混合物が挙げられる。これらの中でも、特にポリブチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレート、非晶性コポリエステルの場合に本発明の効果がより望ましく発揮できる。また溶媒としてo-クロロフェノールを用い25℃で測定した固有粘度が0.5~3.0dl/gの範囲であることが好ましく、この範囲の飽和ポリエステル樹脂を使用した場合には、機械的強度に特に優れる。本発明で用いるポリアミドとはナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4・6等のような脂肪族系ポリアミド樹脂：ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドのような芳香族系ポリアミド樹脂及びそれらの変性物又はそれらの混合物が挙げられる。特に好ましいポリアミド樹脂はナイロン6、ナイロン6・6等である。ポリ塩化ビニルとは、重合度700~1,600で、衝撃改良剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤などの添加剤を含有していてもよい公知の重合体である。ポリフェニレンエーテル樹脂とは、フェノール化合物をカップリング触媒を用い酸素又は酸素含有ガスで酸化重合して得られる重合体である。具体例としては、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2,6-、2,5-、2,4-又は3,5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2,3,5-、2,3,6-及び2,4,6-トリメチルフェノール等が挙げられる。これらのフェノール化合物は2種以上用いることが出来る。また、公知のごとく、ポリフェニレンエーテル樹脂はスチレン系樹脂(前述した耐高衝撃ポリスチレンなど)で変性されて使用されるが、本発明でもこのような変性ポリフェニレンエー

テル樹脂も含まれる。

【0015】化合物(a₂)の官能基と反応する官能基を有する化合物(b₂)、特に化合物(a₂)が有するエポキシ基と反応する官能基を有する化合物として、多官能性化合物を用いるときは、少なくとも2つの官能基は同一であってもよいし、異なってもよい。また、多官能性化合物の分子量は特に制限はなく、典型的には重量平均分子量100万~200万程度の高分子化合物も含まれる。なお、本発明において多官能性化合物の配合割合は、エポキシ基に対する反応性によって調節する必要があるが、硬質樹脂100質量部に特に0.1~30質量部の範囲にあることが好ましい。多官能性化合物の配合割合が0.01質量部未満では熱融着性の改良効果が満足できるものではなく、30質量部を超えると、樹脂としての特性が損なわれる傾向にある。

【0016】前記多官能性化合物とは、エポキシ基と反応する官能基を分子中に少なくとも2個含む化合物であって、アミノ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基、カルボキシル基及びヒドロキシル基の内から選ばれるエポキシ基と反応する官能基を分子中に少なくとも2個含む化合物であることが好ましい。アミノ基を一分子中に2個以上含有する化合物の具体例を以下に挙げる。例えば、1,6-ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,3-ジアミノプロパン、エチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族ジアミン類；ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート等の脂肪族ジアミンカルバメート類；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、1,3-ビス(3-アミノプロポキシ)-2,2-ジメチルプロパン、1,3,6-トリシアミノメチルヘキサン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン等の脂肪族ポリアミン類；メンセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環族ポリアミン類；m-キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン等の芳香環を持つ脂肪族ポリアミン類；m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、4,4'-チオジアニリン、o-フェニレンジアミン、ジアニシジン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、2,4-トルエンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、ジアミノジトリルスルホン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、4-メトキ

シー6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン等の芳香族アミン類；1, 3-ビス(γ-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等のケイ素を含有するポリアミン類などが挙げられる。また、アミン変性シリコンオイル；末端官能基がアミンであるブタジエン-アクリロニトリル共重合体；N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等の第三級アミン化合物；エチレンとN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合体等のエチレン単位とα, β-不飽和カルボン酸N, N-ジアルキルアミノアルキルエステル単位からなるエチレン共重合体；エチレンとN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの共重合体等のエチレン単位とN, N-ジアルキルアミノアルキルα, β-不飽和カルボン酸アミド単位からなるエチレン共重合体；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物；ジアミノマレオニトリル；ソラミン等も使用できる。

【0017】多官能性化合物で、カルボン酸無水物基を1分子中に2個以上含有する化合物としては、エチレン単位及び無水マレイン酸単位からなるエチレン共重合体、プロピレンと無水マレイン酸の共重合体、イソブチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体等が挙げられ、これらの共重合体にはさらに共重合体成分として、α, β-不飽和カルボン酸アルキルエステルあるいはカルボン酸ビニルエステルなどを含有していてもよい。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのアクリル酸、メタクリル酸のアルキルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどを共重合体成分として含有していてもよい。さらに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等も挙げられる。

【0018】多官能性化合物で、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上含有する化合物としては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ノボラックフェノール樹脂、ビスフェノールA及び両末端フェノール性水酸基ウレタンプレポリマー等を挙げることができる。

【0019】多官能性化合物で、ヒドロキシル基を1分子中に2個以上含有する化合物としては、エチレンと酢酸ビニルの共重合体の鹸化物、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、ポリ(エチレナジペート)グリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0020】多官能性化合物で、カルボキシル基を1分子中に2個以上含有する化合物としてはシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸メチルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸エチルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸-酢酸ビニルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸ブチルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸-酢酸ビニルエステル共重合体などの脂肪族多価カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸などの芳香族多価カルボン酸が挙げられ、とくに脂肪族多価カルボン酸が好ましく使用できる。

【0021】多官能性化合物として1分子中に1個以上のカルボキシル基とアミノ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基、ヒドロキシル基から選ばれる1個以上の官能基を有するとき異種官能基を複数有するものも含まれる。例えばその具体的な例として4-アミノ酪酸、6-アミノヘキサノ酸、12-アミノドデカン酸、4-ヒドロキシ酪酸、6-ヒドロキシヘキサノ酸、12-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシバルビツル酸、5-アミノバルビツル酸、5-ヒドロキシイミノバルビツル酸、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどが挙げられる。

【0022】また多官能性化合物として1分子中に1個以上のフェノール性水酸基とアミノ基を有するものとしては、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール等を挙げることができる。なお、以上挙げた多官能性化合物を併用してもさしつかえない。

【0023】また、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)を熱可塑性樹脂組成物(A)又は、熱可塑性樹脂組成物(B)のいずれかの組成物100質量部に対し、0.001~5質量部配合し含有させることが好ましい。より好ましくは0.01~2質量部で、0.01未満では促進効果が少なく、5質量部を超えると、エポキシ基と官能基との硬化反応が過激に起こり、ゲル化物が生成するので好ましくない。前記範囲の硬化反応促進剤を加えることにより、融着性がさらに高まる熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。同様に、エポキシ基を有するブロック共重合体(D)又は、熱可塑性樹脂組成物(E)のいずれかの樹脂又は樹脂組成物100質量部に対し、エポキシ基の硬化反応促進剤(C)を0.001~5質量部配合することが好ましい。

【0024】エポキシ基の硬化反応促進剤(C)としては、慣用の反応促進剤が使用可能であるものの、特に第三アミン、第四アミン塩、イミダゾール類、フォスフォニウム塩及び有機金属錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。第三アミンには、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミンなどのトリアルキルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族又は非芳香族環状アミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリンなどの芳香族アミン、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-1などの脂環式アミン、及びこれらの第三アミンと有機酸又は無機酸との塩が含まれる。第四アミン塩としては、例えば、テトラアルキルアンモニウムハライド(例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどのテトラC1~6(炭素数1~6を表す)アルキルアンモニウムハライド)、トリアルキルアラキルアンモニウムハライド(例えば、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライドなどのトリC1~6アルキル-C7~10アラキルアンモニウムハライド)、N-アルキルピリジニウムハライド(例えば、N-メチルピリジニウムクロライドなど)などが挙げられる。イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾールなどの2-C1~18アルキルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどの2-アリールイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-フェニル-2-メチルイミダゾールなどの2-位及び/又は4位にアルキル基又はアリール基を有するイミダゾール化合物、シアノエチル化イミダゾール、シアノエチル化イミダゾールをトリアジン化した化合物などのイミダゾール化合物、及び、これらのイミダゾール化合物の塩(例えば、トリメリット酸又はイソシアヌル酸との塩など)などが挙げられる。フォスフォニウム塩としては、テトラアルキルフォスフォニウムハライド(例えば、テトラメチルフォスフォニウムブロマイド、テトラブチルフォスフォニウムブロマイドなどのテトラC1~6アルキルフォスフォニウムハライド)、テトラブチルフォスフォニウムベンゾトリアザート、テトラアリールフォスフォニウムハライド(例えば、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイドなど)、エチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルフォスフォニウムブロマイドなどが含まれる。フォスフィン化合物としては、トリフェニルフォスフィン、トリ

ブチルフォスフィンなどを挙げることができる。有機金属錯体としては、例えば、錫化合物(例えば、ジブチル錫ジラウレートなど)、チタン化合物(トリイソプロポキシメチルチタネートなど)などの有機金属錯体が挙げられる。本発明では、これらエポキシ基の硬化反応促進剤(C)の中で、ジメチルフェニルアミンなどの第三アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四アミン塩、テトラブチルフォスフォニウムブロマイド、テトラフェニルフォスフォニウムブロマイドなどのフォスフォニウム塩、ジブチル錫ジラウレートなどの錫化合物などが好ましく用いられる。硬化反応促進剤(C)を用いることにより、熱可塑性樹脂組成物(A)またはエポキシ基を有するブロック共重合体(D)中のエポキシ基の反応が促進され、熱融着性がさらに高まる。

【0025】本発明の各熱可塑性樹脂組成物(A)、(B)及び(E)を製造する方法は溶融状態で押出機などで混練する方法が用いられる。溶融混練には、一般に使用されている1軸もしくは2軸などの各種押出機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等の混練装置を用いることができる。本発明の各熱可塑性樹脂組成物(A)(B)および(E)には、その成形性、物性を損なわない限りにおいて他の成分、例えば顔料、染料、補強剤、無機充填剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、核剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、発泡剤、オイルなどの添加剤あるいは他の重合体を添加配合することができる。本発明において比較的軟質の熱可塑性樹脂組成物(A)と比較的硬質の熱可塑性樹脂組成物(B)とを複層成形する場合、またはエポキシ基を有するブロック共重合体(D)と熱可塑性樹脂組成物(E)とを複層成形する場合には、射出成形機、押出成形機、ブロー成形機、プレス機やこれらを組み合わせた成形機が用いられる。射出成形機を用いて異材質の複層成形を行う方法には、ダブル(2色とも言われている)成形機を用いる方法と、インサート成形による方法がある。ダブル成形機を用いた方法では、一次材(例えば(B)または(E)である硬質樹脂含有組成物)側金型と二次材(熱可塑性樹脂組成物(A)または(D))側金型を配列し2個の加熱シリンダーから異材質の樹脂を交互に射出する。ダブル成形の金型には、コア回転方式とコアバック方式がある。コア回転方式では、一次材側金型の可動側のみを180°反転させて、最初に成形した一次材成形品を、次に射出する二次材側金型のキャビティー部に移動させ、型締めした後に二次材を充填する空間を形成し、この部分に二次材を充填して熱融着させ、複層成形体を得る。一方、コアバック方式では、金型にスライドコアを組み込み、最初にコアを前進させて一次材を射出し、次いで、コアを後退させて、形成されるキャビティー部に二次材を射出し、熱融着させ、複層成形体を得る。これらの方式が組み合わさった方式も開

発されている。また、2個のシリンダーから同時に複層成形体を得る方法も開発されつつある。本発明の複層成形体は、方式の如何を問わずダブル成形機を用いた方法により製造できる。インサート成形による方法では、一次材を先に成形しておき、これを二次材側金型内にインサートして二次材を射出し、一次材と二次材を熱融着させ、複層成形体を得ることができる。この方法は金型費が少なくすむ特徴があるが、一次材の表面が固化しているために、二次材との分子的な絡み合いが少なく、熱融着性が低い。この方式でも、熱融着性が高い複層成形体が求められているが、本発明は、このインサート成形法でもその優れた熱融着性を有する複層成形体を得られる。押出成形機を用いて異材質の複層成形を行う方法には、複数の押出機を用い多層押出成形機が用いられるたり、単一の押出機によるラミネートにより複層成形体を得る。また、ブロー成形機を用いて異材質の複層成形を行う方法には、共押出しによりパリソンを形成する多層押出ブロー成形法と、共射出によりパリソンを形成する多層射出ブロー成形法とがある。これらの場合も、本発明の複層成形体は、方式の如何を問わず公知の多層押出ブロー成形機を用いた方法で製造することができる。

【0026】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(A)は、硬質樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物(B)との熱融着性に優れており、熱可塑性樹脂組成物(A)からなる層と熱可塑性樹脂組成物(B)からなる層との複層成形*

表-1 樹脂グループ(1) (数値は質量部)

	X-1	X-2	X-3	X-4
SBS ^{*1}	100		75	
ハイトレル ^{*2}		100		30
エポフレンド ^{*3}			25	70

*1: JSR(株)製のSBS「TR-2000」

*2: 三井デュボンポリケミカル製の
ブチレン/ポリテトラメチレンエーテルグリコール
コポリテフタレート「ハイトレル4057」

*3: ダイセル化学工業(株)製のエポキシ化SBS
「エポフレンドA1020」(エポキシ当量520)

【0030】

※ ※【表2】

表-2 樹脂グループ(2)

(数値は質量部)

	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
セビアンV-500	100	100	100	100	100			
PP-J104WT						100	100	
モデックAP P513V							30	100
ダイラーク332		3	5	3	5			
アミンEHC-30				2	2			

セビアンV-500: ダイセル化学工業(株)製、ABS樹脂

PP-J104WT: グランドポリマー(株)製、PP樹脂

モデックAP P513V: 三菱化学(株)製、無水マレイン酸変性PP樹脂

ダイラーク332: 三井化学(株)無水マレイン酸変性PS樹脂

アミンEHC-30: 旭電化工業(株)製、硬化促進剤

* 体は、互いに強固に熱接着した成形体となる。同様に本発明に係るエポキシ基を有するブロック共重合体(D)は、熱可塑性樹脂組成物(E)との熱融着性に優れており、両者の層からなる複層成形体は、互いに強固に熱接着した成形体となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】(測定方法) 実施例中の物性測定は以下の方法で行った。

熱融着性: 射出成形機で、本発明の複層成形体を構成する硬質樹脂組成物を用いて、長さ60mm、幅25mm、厚み2mmの板を成形した。この板を金型内にインサートし、この上に本発明の熱融着性組成物(A)を射出成形し、長さ127mm、幅25mm、厚み8mmの厚肉の板を成形し、試験片を作成した。インサート物の表面温度は20℃とした。この試験片の片末端である熱融着性組成物部と硬質樹脂インサート物の片末端を互いが90°に折り曲げるようにして、引張り試験により、その融着強度を測定した。引張り速度は5mm/分とした。言い換えると、25mm幅の90°剥離強度を測定したことになる。熱融着性の単位はN/25mmである。

【0029】

【表1】

【0031】

* * 【表3】

表-3 (表中の数値は剥離接着強度 N/25mm)

構成		樹脂グループ(2)							
		A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
樹脂グループ(1)	X-1	15.2	13	10.7	10.2	9.7	10	63	160
	X-2	30.6	33	36	36	36	2	2	5
	X-3	106.5	145.3	184	185	185	15	196	334
	X-4	112.5	218	321	286	250	12	210	335

(注)

樹脂グループ(1)としてX-3またはX-4を、樹脂グループ(2)としてA-1~B-3を使用した場合が本発明の実施例である。

X-1またはX-2を用いるか、A-0を用いる場合が比較例である。

【0032】(実施例、比較例)樹脂グループ(1)として表1に示す配合割合でSBS、ポリエステル系樹脂「ハイトレル」、「エポフレンド」の単独樹脂または樹脂組成物を得た。また樹脂グループ(2)として表2に示す配合割合で単独樹脂または樹脂組成物を得た。次に表3に示す樹脂または樹脂組成物の組み合わせとなるように、前記測定方法に示す方法により、それぞれのグループの樹脂または樹脂組成物を熱融着させた。熱融着させた複層成形体の剥離接着強度の測定結果は表3に示す通りであった。比較例に比べ本発明の複層成形体の場合に、高い熱融着性を有している。

【0033】

【発明の効果】本発明による複層成形体、特にエポキシ

化ブロック共重合体に対してエポキシ基と反応する多官能性化合物を配合した硬質樹脂組成物とを熱融着させると熱融着性に優れた複層成形体が得られる。特に一次材(硬質熱可塑性樹脂組成物)の表面温度が低いインサート成形においては、二次材(エポキシ化ブロック共重合体)との分子的な絡み合いが少なく、通常、熱融着性が低いことが予測されるが、この場合でも、本発明の複層成形体は高い熱融着性を有する。本発明で得られた複層成形体は、建材、CD-ROMドライバーのターンテーブル、自動車ドアのサイドモール、グリップ部や取っ手部、ホース類、スペーサー、パッキン、エアバックのカバー、パソコンのキーボードの押しボタン、消音ギヤ、スポーツシューズソールなどに利用できる。